

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 O ELEMENTO GÁLIO

O elemento gálio é classificado como um metal e pertence à família 13 (IIIA) da tabela periódica, ocupando a terceira posição, precedido pelo alumínio e sucedido pelo índio. O gálio apresenta número atômico 31 e massa atômica 69,72 u. Seu estado de oxidação mais estável é +3, porém, compostos com estados de oxidação menores como +2 e +1 foram identificados. O gálio metálico dissolve-se lentamente em ácidos e bases e seus sais sofrem hidrólise formando sais básicos. Seu ponto de fusão é de 29,72 °C, e o de ebulição 2403 °C, a 1 atm; sua densidade é de 5,904 g.cm⁻³⁽¹⁾.

O gálio metálico apresenta maior densidade no estado líquido: $d^{29,65}$ (sólido) = 5,9037 g.cm⁻³ e $d^{29,80}$ (líquido) = 6,0947 g.cm⁻³, como o bismuto e o germânio, além da água^(2,3).

A descoberta do gálio, ocorrida em 1875 por Lecoq de Boisbaudran⁽¹⁾, um brilhante investigador francês no campo da espectroscopia, tornou-se um marco da ciência por confirmar as predições feitas por Mendeleev em 1870, quando este deixou uma lacuna em sua tabela prevendo que seria descoberto um elemento, ao qual chamou de eka-alumínio, com baixo ponto de fusão, massa atômica em torno de 68 u e densidade em torno de 5,9 g.cm⁻³.

Boisbaudran⁽¹⁾ isolou cerca de um grama de gálio a partir de várias centenas de quilogramas de minério de zinco provindo dos Pirineus. O nome do novo metal obtido foi uma homenagem à sua terra natal, a França, Gallia em latim. A sua descoberta legitimou o sistema periódico concebido por Mendeleev, porém,

ela foi fruto de suas pesquisas espectroscópicas anteriores que indicavam uma lacuna das linhas espectrais entre o alumínio e o índio. Este fato ele interpretou como um elemento ainda não identificado e, a partir disto, iniciou suas pesquisas que foram coroadas com êxito após vinte anos de trabalho⁽³⁾.

1.2 OCORRÊNCIA NATURAL DO GÁLIO

A abundância de gálio na crosta terrestre é de 19 ppm, semelhante ao nitrogênio, lítio e chumbo. A dificuldade de obtê-lo se deve à sua não ocorrência em concentrados minerais naturais. O gálio apresenta-se associado aos seus vizinhos de tabela periódica, zinco e germânio ou com alumínio que o precede na família 13 (IIIA)⁽¹⁾.

O gálio ocorre na germanita (sulfeto complexo de zinco, cobre, germânio e astato) entre 0,1 e 1% e na galita (sulfeto de cobre e gálio) com cerca de 35%, porém, estes dois minerais são raros. Ocorre também na esfalerita (minério de zinco), na bauxita (minério de alumínio) e no carvão, entretanto, em quantidades cerca de cem vezes menores que na germanita^(1,4).

1.3 OBTENÇÃO DO GÁLIO POR ELETRODEPOSIÇÃO

Atualmente quase que a totalidade da produção mundial de gálio primário é obtida como subproduto da indústria do alumínio e, em menor escala, como subproduto da indústria do zinco⁽⁵⁾.

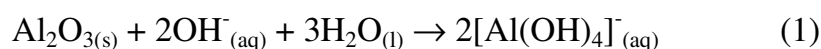
A bauxita é a matéria-prima principal na indústria do alumínio. Trata-se de uma rocha constituída, principalmente, por minerais hidratados de alumínio. Sua ocorrência se dá próxima à superfície, possibilitando sua exploração a céu aberto com o emprego de retroescavadeiras⁽⁶⁾.

Atualmente o Brasil é o detentor da terceira maior reserva de bauxita do mundo, sendo que o nosso minério é constituído, basicamente, por compostos tri-hidratados. Esta característica natural é bastante positiva porque este minério

exige temperaturas e pressões mais baixas durante o seu processamento comparativamente ao minério encontrado na Europa, mono-hidratado^(6,7).

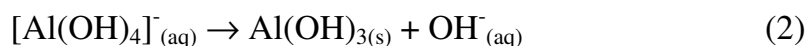
O processo Bayer constitui uma importante etapa na produção do alumínio. Este processo visa a obtenção de Al_2O_3 extraído da bauxita, que é composta por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ contaminada por óxido de silício e compostos contendo ferro, vanádio, zinco, molibdênio, gálio e matéria orgânica natural. A matéria orgânica está presente porque a bauxita é um minério de ocorrência superficial à crosta terrestre^(6,7,8).

A bauxita, após ser moída, é tratada com hidróxido de sódio concentrado a quente e sob pressão para a dissolução do óxido de alumínio, gerando o chamado licor de Bayer. Nesta etapa dissolvem-se também o óxido de silício e os compostos contendo gálio. O Al_2O_3 (denominado alumina) reage com o meio alcalino formando o íon aluminato:

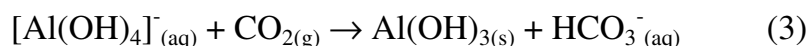


Segue-se a precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ que pode ocorrer de duas maneiras:

- resfriando-se o licor, agitando com ar e germinando-o com $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$:



- ou, injetando-se CO_2 no sistema:



O processo prossegue calcinando-se o $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ para a obtenção de $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$:



Após a obtenção da alumina, esta é dissolvida em meio de criolita (Na_3AlF_6) fundida para a realização da eletrólise que produzirá o alumínio. Esta rota eletrolítica para redução do alumínio é conhecida como processo Hall-Heroult^(6,7).

Com a obtenção da alumina presente no licor de Bayer, o resíduo resultante deste processo, que contém as impurezas já existentes na bauxita e também o íon galato $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$, é reciclado e retorna ao processo inicial fazendo parte novamente da solução alcalina que promoverá a dissolução da bauxita.

Esta prática de reciclagem faz com que o resíduo do processo Bayer de obtenção da alumina se torne cada vez mais concentrado na espécie $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$, sendo possível produzir gálio metálico através da separação do íon galato da solução mãe, por técnicas de extração por solvente⁽⁹⁾ ou com resinas de troca-iônica^(10,11,12), seguido da redução do íon Ga^{3+} .

É importante ressaltar que durante o processamento da bauxita, além dos compostos inorgânicos empregados durante o tratamento do minério, agentes floculantes sintéticos (compostos orgânicos)^(13 a 15) são adicionados ao processo, com o objetivo de melhor separar a alumina da solução de aluminato de sódio, o denominado licor de Bayer. A indústria de alumínio brasileira emprega entre 100 e 1000 g de floculante sintético para cada tonelada de alumina produzida⁽⁶⁾.

A França e o Japão são grandes produtores de gálio metálico e o Brasil é classificado pelo Bureau of Mines como produtor em potencial por possuir a terceira maior reserva de bauxita, conforme citado anteriormente⁽⁵⁾.

Pierre de la Breteque⁽¹⁶⁾, durante a década de 1960, estudou largamente a obtenção do gálio metálico a partir de soluções alcalinas, sendo que o método que eletrorrecupera gálio a partir do resíduo do licor de Bayer, utilizando cátodo de mercúrio tem o seu nome. Ele estudou amplamente o comportamento do íon Ga^{3+} em função do pH e também a eletrodeposição do gálio sobre eletrodos de mercúrio e aço inoxidável Cr-Ni-Mo (18-10-3), com o intuito de verificar a viabilidade de obtenção do gálio metálico. Já nesta época La Breteque alertava

que a presença de cátions inorgânicos como, ferro, alumínio, molibdênio e vanádio, interferem na eletrodeposição do gálio.

Bockris & Enyo⁽¹⁷⁾ estudaram a eletrodeposição de gálio, a partir de soluções alcalinas contendo cloreto de gálio, empregando eletrodo sólido e líquido de gálio. Os estudos foram realizados a partir de transientes galvanostáticos e indicaram que, sobre cátodo líquido, o mecanismo é controlado pela reação de transferência de carga e, sobre eletrodo sólido, para baixas densidades de correntes, os processos difusionais tornam-se importantes.

Varadharaj & Rao estudaram a eletrodeposição de gálio em meio alcalino a temperatura ambiente e, durante a década de 1980, publicaram três trabalhos. Em 1982⁽¹⁸⁾, os estudos foram desenvolvidos empregando-se eletrodo de trabalho de cobre e, as soluções contendo galato foram obtidas a partir da eletrodissolução do gálio metálico em meio de NaOH 6,0 mol.L⁻¹, sendo que os melhores resultados foram obtidos para a concentração de 30 g.L⁻¹ do íon Ga (III). Os autores ressaltam que para se obter boa reprodutibilidade nos ensaios é necessária a manutenção da atmosfera com gás inerte. Após a formação do filme de gálio sobre o substrato de cobre, foram realizados estudos sobre a reação de desprendimento de hidrogênio em meios de NaOH, KOH e LiOH. Os valores dos coeficientes angulares de Tafel determinados foram 0,180 V/(Hg/HgO) em meio de NaOH e KOH e 0,196/V(Hg/HgO) para LiOH. Ensaios empregando-se voltametria cíclica foram realizados e geraram curvas com boa reprodutibilidade, porém, alguns picos anódicos não puderam ser interpretados. Em 1986⁽¹⁹⁾ realizaram estudos empregando voltametria cíclica, eletrodo de sódio amalgamado e soluções milimolares de Ga (III) em hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹. Neste sistema foi observado um pico anódico bem definido. As correntes do pico anódico cresceram sistematicamente com a elevação da concentração de Ga (III) de 1,4 mmol.L⁻¹ a 18,6 mmol.L⁻¹. Observou-se a interação entre o eletrodo de sódio amalgamado e o gálio reduzido sobre ele. Também se estudou o efeito da presença de compostos orgânicos como o ácido benzóico e o ácido oxálico sobre a eletrodeposição do gálio. Estes compostos orgânicos diminuiram

as correntes do pico anódico do gálio, evidenciando a sua interferência no processo de redução do íon Ga (III). Em 1989⁽²⁰⁾ os mesmos autores verificaram o efeito de impurezas orgânicas presentes nos resíduos do licor de Bayer através da técnica de stripping anódico. Soluções contendo galato $4,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em NaOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ foram estudadas na ausência e presença de compostos orgânicos sobre EDR de carbono vítreo. Várias faixas de concentrações das substâncias orgânicas foram estudadas e o ácido nitrobenzóico foi o composto que inibiu a redução do galato na concentração mais baixa estudada.

Dorin & Frazer⁽²¹⁾ estudaram a obtenção de gálio metálico a partir de um licor de Bayer sintético, reproduzindo as características da bauxita australiana. Neste trabalho foram abordados múltiplos aspectos tais como, substrato para redução do gálio, impurezas inorgânicas e orgânicas naturalmente presentes no licor de Bayer, devido à própria composição da bauxita, característica de cada região de origem. Dorin & Frazer verificaram que dentre os substratos estudados, carbono vítreo, aço inoxidável, chumbo e cobre, este último apresentou melhores rendimentos para a obtenção de gálio. As impurezas inorgânicas como os íons de ferro e vanádio diminuíram os rendimentos de eletrodeposição. As impurezas orgânicas como os formiatos, oxalatos e succinatos, individualmente, não interferiram na obtenção de gálio, porém, conjuntamente impediram-na.

Penteado⁽²²⁾ iniciou neste laboratório (Laboratório de Eletroquímica II do IQUSP), os estudos de eletrodeposição do gálio sobre cobre, empregando como eletrólito NaOH $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Neste trabalho foi verificado que o gálio metálico é catalisador para a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, quando comparado ao substrato de cobre. Os íons galato, por outro lado, são inibidores da mesma reação. A presença de EDTA eleva os rendimentos de eletrodeposição de 3% para 18% quando se aplica ao eletrodo de cobre um potencial igual a $-0,375 \text{ V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$. A adição de dodecilssulfato de sódio (SDS) em equilíbrio com dodecanol, mantidas as demais condições, eleva os rendimentos para 23%, mas os depósitos se tornam menos brilhantes. Não se verificou sinergismo entre EDTA-SDS. Penteado

realizou estudos de codeposição gálio/zinco empregando Ga (III) irradiado, visando o emprego de fontes finas de ^{72}Ga em estudos nucleares.

Segala⁽²³⁾ dando continuidade aos trabalhos de Penteado, verificou o efeito de diferentes surfatantes aniônicos (laurato de potássio, LK; dodecilssulfato de sódio, SDS e dodecilbenzenossulfonato de sódio, SDBS) e catiônico (cloreto de dodecilamônio, DAC) sobre os rendimentos de eletrodeposição de gálio em meios de $\text{NaOH } 5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{KOH } 5,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Foi observado que todos os surfatantes estudados afetam a velocidade dos processos $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ e Ga^{3+}/Ga , ora inibindo-os ora catalisando-os. Os surfatantes aniônicos estudados inibem a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ a baixas sobretensões e catalisam (SDBS e SDS) ou inibem menos (LK) a mesma reação a elevadas sobretensões. Admite-se que a baixas sobretensões a ação destes surfatantes seja devida a sua adsorção, ocupando sítios que estariam disponíveis para a água, na sua ausência. A elevadas sobretensões, quando a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ não mais depende de etapas de adsorção, e quando a carga no eletrodo é mais negativa, a ação destes surfatantes seria catalítica. A ação tensoativa dos mesmos na interface água/ar favoreceria a liberação do gás hidrogênio. Resultados semelhantes foram obtidos, neste laboratório, quando os mesmos surfatantes (SDS e SDBS) foram estudados por Silva⁽²⁴⁾ na eletrodeposição do níquel em meios de cloreto. O DAC inibe tanto a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ quanto a reação $\text{Ga (III)}/\text{Ga}$ na região de potencial em que a primeira ocorre, mas eleva os rendimentos de eletrodeposição de gálio de 12% para 15% a $-1,35 \text{ V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$. O gálio depositado foi caracterizado por MEV. Depósitos obtidos sobre EDR de cobre mostraram-se uniformes em praticamente toda a superfície, com exceção das bordas. O melhor surfatante empregado foi o SDS, a partir do momento em que o equilíbrio de hidrólise SDS - dodecanol é estabelecido em solução.

Os estudos sobre a eletrodeposição de gálio apresentam-se escassos na literatura, motivo pelo qual foi apresentada uma quantidade restrita de trabalhos nesta revisão.

1.4 APLICAÇÕES DO GÁLIO

O gálio em seu estado reduzido possui poucas aplicações práticas, sendo o seu emprego mais representativo em termômetros industriais, devido à sua extensa faixa de temperatura no estado líquido, de 29,72 °C a 2403 °C.

Historicamente, a primeira aplicação importante do gálio foi na análise espectroscópica do óxido de urânio, realizada pela Comissão de Energia Atômica. A presença do gálio intensifica as bandas espectroscópicas do urânio^(1,8).

Na área da saúde o isótopo ⁶⁷Ga, com tempo de meia-vida de 78,3 horas, é empregado na forma de citrato para a execução de exames com geração de imagens que possibilitam a localização e o monitoramento de tumores⁽²⁾.

Do ponto de vista tecnológico, o interesse industrial concentra-se na produção de compostos semicondutores como GaP, GaAs, GaN que são utilizados nas indústrias eletrônica e optoeletrônica, na produção de micro-chips de computadores e dispositivos para células solares^(1, 5, 25 a 37).

Componentes a base de gálio podem ser encontrados em uma ampla variedade de produtos que variam de CD'S (compact disk players) a sistemas eletrônicos militares avançados. O arseneto de gálio, GaAs, pode substituir os componentes a base de silício em muitas aplicações por ser capaz de emitir luz, operar a velocidades maiores e resistir a elevadas temperaturas, porém, seu elevado custo o limita a empregos onde seu desempenho seja notadamente superior. Para as aplicações optoeletrônicas e eletrônicas exige-se do gálio um elevado grau de pureza, não se admitindo 1 ppm de impurezas totais^(1,5).

Os Estados Unidos e o Japão são os líderes mundiais na fabricação de cristais e dispositivos de GaAs. Cerca de 90% do gálio consumido nos EUA é destinado à fabricação de dispositivos optoeletrônicos (diodos emissores de luz "LEDs", diodos a laser, fotodiodos, células solares) e circuitos eletrônicos integrados⁽⁵⁾.

1.5 ESTUDOS SOBRE A INTERFASE Cu/NaOH

O comportamento eletroquímico do cobre em meio alcalino vem sendo estudado há cerca de um século. De acordo com o levantamento feito por Miller⁽³⁸⁾, em 1969, um dos primeiros estudos, realizado por Hickling & Tayler apud Miller⁽³⁸⁾ deram origem, a partir de 1948, a uma série de trabalhos empregando técnicas galvanostáticas. Os primeiros estudos de cinética eletroquímica, aliados a dados termodinâmicos, levaram os pesquisadores a admitir dois processos anódicos, ocorrendo antes do desprendimento de oxigênio: a oxidação do cobre a Cu_2O e, a potenciais mais positivos, a oxidação do metal a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (e/ou CuO). O primeiro trabalho apresentado nesta breve revisão, feito por Miller⁽³⁸⁾ em 1907, aponta para uma terceira etapa da oxidação do cobre, a potenciais de ordem de 0,7 V/EPH, em meio de NaOH $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ a 12°C , produzindo o óxido Cu_2O_3 .

As citações na literatura, entretanto, do estado de oxidação +3 para o cobre em meio alcalino são em pequeno número e a identificação desta espécie por técnicas eletroquímicas se torna difícil, em virtude da reação $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$.

Miller⁽³⁸⁾ estudou a interfase Cu/NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ empregando a técnica do anel-disco rotatório, onde o disco era de cobre 99,99% puro e o anel, em duas metades isoladas “split – ring”, era de ouro. Com este ensaio, curvas voltamétricas foram obtidas a 20 mV.s^{-1} com o eletrodo a 600 rpm que permitiram identificar espécies produzidas sob condição não estacionárias no disco e que são detectadas no “split – ring”. Foram identificadas estágios sucessivos de um elétron, com o primeiro (Cu_2O) e o terceiro Cu^{3+} e um processo de precipitação a partir da solução Cu^{2+} com uma faixa considerável de dissolução ativa. A espessura de filme de Cu_2O foi estimada em 60 \AA .

Becerra, Salvanezza e Arvia⁽³⁹⁾ estudaram a interfase Cu/NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ empregando curvas de polarização potenciodinâmica e EADR. Estes autores verificaram a etapa lenta no envelhecimento de camadas passivas e na

nucleação e aumento do $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Dependendo do potencial aplicado, a formação de camadas de CuO e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ são competitivas; a formação de CuO é mais importante a sobretensões mais baixas. A eletrorredução apresenta a seguinte ordem, no perfil voltamétrico, no sentido de potenciais negativos: primeiro ocorre redução da camada de CuO a Cu_2O , seguida da redução de Cu_2O a Cu .

Estudos sobre a interfase Cu/NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ foram feitos por Burke e Ryan⁽⁴⁰⁾ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por voltametria cíclica, empregando ou não convecção forçada. Os autores verificaram o efeito das condições hidrodinâmicas e do pré – tratamento do eletrodo sobre os voltamogramas. Também observaram que os picos anódicos e catódicos nem sempre dependem do pH; atribuíram a não dependência com o pH à formação de um filme compacto de Cu_2O e a dependência com o pH como característica de envolvimento de um óxido hidratado.

O trabalho mais recente encontrado na literatura envolvendo cobre em meio alcalino foi desenvolvido por Berlouis, Mamman e Azpuru⁽⁴¹⁾. Muito embora o meio tenha sido KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, este trabalho deve ser citado porque foi o utilizado, para caracterizar o eletrodo de cobre. Um maior detalhamento sobre os estudos feitos por Berlouis e outros será apresentado na discussão do capítulo 4.

1.6 ESTUDOS SOBRE A INTERFASE Pt/NaOH

Xia & Briss⁽⁴²⁾ estudaram recentemente por voltametria cíclica – microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) e elipsometria, o crescimento de óxidos de platina em soluções alcalinas de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Estes autores verificaram que a baixas sobretensões se forma o PtO , não hidratado e a sobretensões mais elevadas se forma o PtO_2 . A obtenção de filmes de óxidos hidratados se dá quando se aplicam condições padronizadas de crescimento ($2,0 \text{ V.s}^{-1}$ entre $0,5 \text{ V/EPH}$ e $2,8 \text{ V/EPH}$). Nesta faixa de potencial somente se forma o filme óxido α compacto, PtO , que, no sentido de varredura

de potenciais mais negativos é reduzido. A sua redução é seguida de processos de adsorção e redução da água e, na varredura reversa, processos de oxidação do hidrogênio adsorvido e dessorção. O emprego da MECQ permitiu, relacionando a variação de massa com a de carga, na região de redução do óxido, caracterizá-lo como PtO.

Os autores admitem que durante a varredura catódica ocorre dessorção de OH⁻ e sua readsorção durante a varredura positiva. O aumento de massa na região de potenciais onde ocorre a reação H₂O/H₂ foi atribuída à adsorção dos íons Na⁺. Estes estudos foram tomados como ponto de partida para os que serão apresentados neste trabalho no capítulo 4.

1.7 PROPRIEDADES DO ÁCIDO ACRÍLICO

O ácido acrílico, C₃H₄O₂, cujo nome segundo a IUPAC é ácido propenóico, industrialmente pode ser obtido a partir da oxidação do propeno. É solúvel em água, etanol, ésteres e em vários outros solventes orgânicos. A temperatura ambiente encontra-se no estado líquido. Possui odor característico e irritante. Na figura 1 apresenta-se a estrutura molecular do ácido acrílico⁽⁴³⁾.

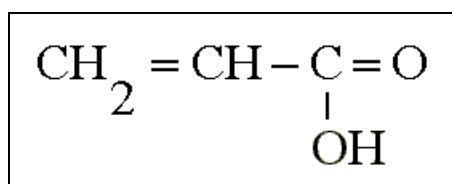


Figura 1. Estrutura molecular do ácido acrílico (ácido propenóico).

Industrialmente seu principal emprego é na produção de polímeros, os acrilatos e poliacrilatos, que possuem uma vasta gama de aplicações como por exemplo: nas indústrias têxtil, de couro, de papel, de tintas e de adesivos⁽⁴³⁾.

Na área de tratamento de minérios os poliacrilatos são empregados como floculantes, ou seja, agentes que promovem a precipitação (coagulação,

floculação) da fase dispersa de um colóide com a subsequente separação por filtração do material de interesse^(13, 14). Na indústria de beneficiamento da bauxita, o poliacrilato de sódio, PAS, é empregado para controlar o tamanho das partículas da denominada “lama vermelha”, uma das etapas do processo Bayer⁽⁴⁴⁾.

1.8 A DUPLA CAMADA ELÉTRICA

1.8.1 Descrição qualitativa dos modelos

O tema dupla camada elétrica será abordado de maneira superficial por se tratar de um assunto bastante explorado pela literatura, constando de livros-textos de eletroquímica. A seguir serão citados os autores consultados: Antropov⁽⁴⁵⁾, Bard⁽⁴⁶⁾, Brett⁽⁴⁷⁾, Bockris⁽⁴⁸⁾, Fisher⁽⁴⁹⁾, Korita⁽⁵⁰⁾, Rubinstein⁽⁵¹⁾ e Ticianelli⁽⁵²⁾.

A dupla camada elétrica é a região fronteira de um eletrodo. As forças que regem o eletrólito no seio da solução, em relação aos íons do soluto e às moléculas do solvente, são forças isotrópicas. Na interfase metal / solução eletrolítica estas forças tornam-se irregulares, ou seja, anisotrópicas, na região vizinha à fase metálica. Devido a esta irregularidade de forças, o potencial eletrostático, ϕ , na superfície do metal difere daquele no seio da solução.

Como as reações de transferência de carga ocorrem na dupla camada elétrica e também, os processos de adsorção que influenciam a reação de transferência de carga se dão nesta região, foram desenvolvidos alguns modelos com o objetivo de se estabelecer a natureza dos processos que ocorrem na interfase metal / solução eletrolítica.

Modelo de Helmholtz (1853): Helmholtz, em 1853, propôs o primeiro modelo para descrever a estrutura da região composta por uma fase metálica em contato com uma fase líquida (solução eletrolítica). Foi proposto um modelo em que, em um ordenamento rígido cargas positivas e negativas estavam distribuídas

ao longo dos dois lados da interfase, a saber: metal / solução eletrolítica e solução eletrolítica / metal. Historicamente deu-se o nome de dupla camada elétrica, DCE, a este arranjo. O modelo ficou conhecido como modelo de Helmholtz, ou, modelo de camada compacta.

A estrutura proposta por Helmholtz pode ser traduzida pelo análogo elétrico de um capacitor de placas paralelas. Uma placa do capacitor seria a fase metálica com uma determinada densidade de carga, q_M , enquanto que a outra seria formada pela distribuição rígida de íons da solução eletrolítica com densidade de carga da solução, q_s , oposta a q_M , ou seja, $q_M = -q_s$.

Apresentam-se, na figura 2 (página 15), um esquema do modelo da dupla camada de Helmholtz e dos demais modelos que serão discutidos.

A formação da DCE é devido a atração eletrostática entre as cargas que se organizam conforme a figura 2. A distância “ d ” (figura 2) representa a mínima distância das cargas pertencentes à fase líquida com relação a fase metálica, considerando-se que os íons apresentam-se hidratados e que existe uma única camada de hidratação entre os íons alinhados e a fase metálica. O plano desenhado no centro destes íons representa o plano externo de Helmholtz, PEH, que limita o valor de “ d ”. O valor assumido por “ d ” situa-se na mesma ordem de grandeza dos valores dos raios de íons hidratados, tipicamente 3 \AA .

O modelo de Helmholtz assume as características físicas de um capacitor de placas paralelas, sendo que se pode adotar o valor de “ d ” (raio do íon hidratado) como a distância entre as placas paralelas do capacitor, também conhecida como espessura da dupla camada elétrica.

Experimentalmente, conforme será mostrado no item 1.8.2, para muitos eletrólitos este modelo não se aplicou e novas propostas para a DCE surgiram.

Modelo de Gouy-Chapman (1910-1913): No início do século passado, Gouy em 1910 e Chapman em 1913, trabalhando independentemente, aperfeiçoaram o modelo de Helmholtz. Eles consideraram que a distribuição de cargas na fase

líquida não se situava rigidamente localizada e limitada pelo PEH, isto porque, a força de atração eletrostática, que segundo o modelo de camada compacta, mantém a estrutura da DCE, sofre interferência do movimento Browniano das espécies químicas em solução, não sendo possível a manutenção rígida das cargas de sinal contrário na fase líquida. Surge então a idéia da existência de uma camada difusa de íons muito próxima à fase metálica.

O esquema apresentado na figura 2 enfatiza os íons do eletrólito, próximos à fase metálica, distribuídos de maneira a formar uma camada volumétrica difusa que pode se apresentar mais ou menos diluída em relação ao seio da solução, dependendo da variação da temperatura do sistema e da concentração do eletrólito.

Observou-se experimentalmente que este modelo apresentou resultados satisfatórios para eletrólitos diluídos.

Modelo de Stern (1924): Stern combinou os modelos anteriores por considerar que os modelos propostos por Helmholtz e Gouy-Chapman poderiam atuar conjuntamente na interfase metal / solução eletrolítica.

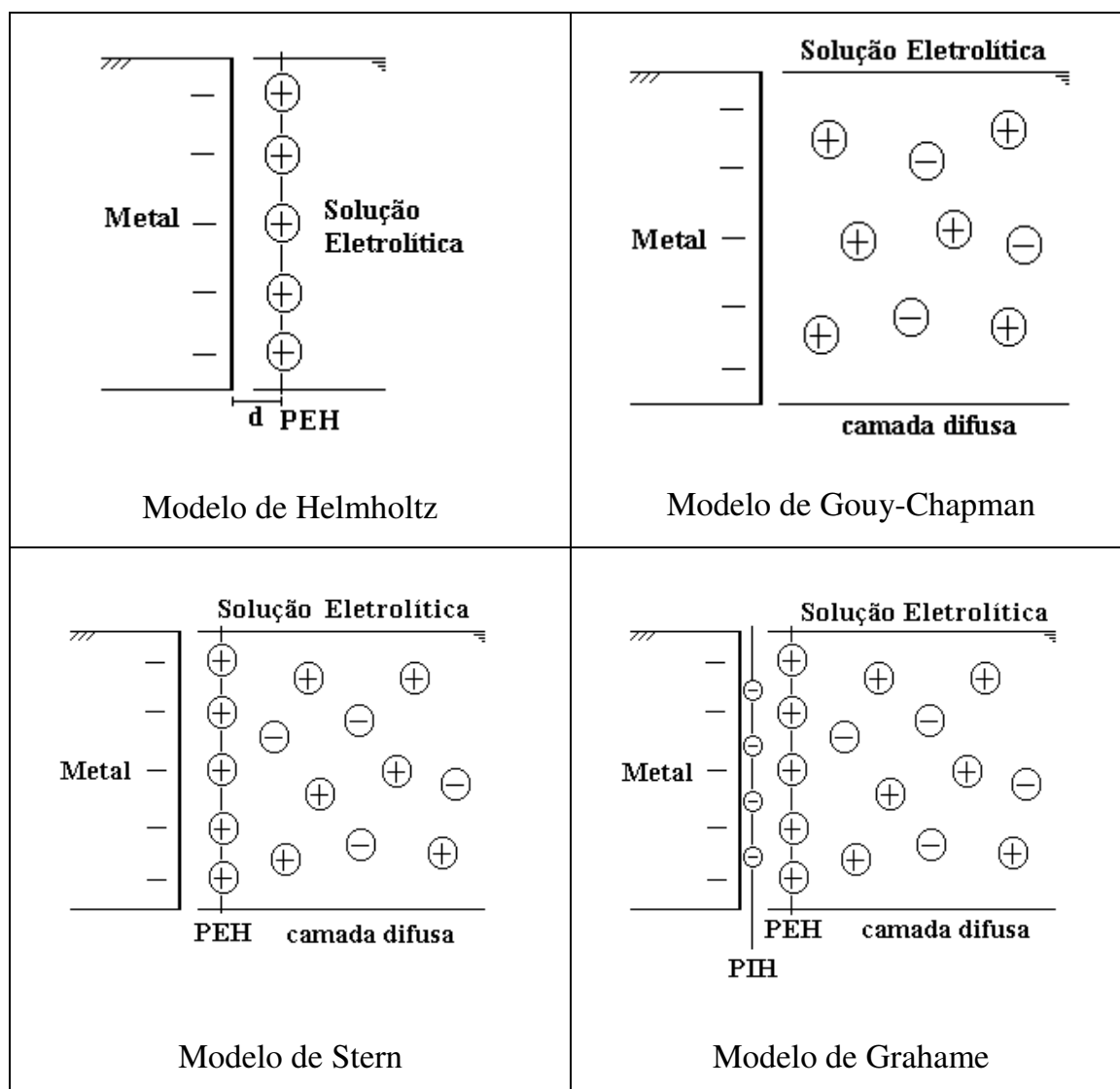
Stern julgou que a região do PEH deveria ser considerada uma vez que os íons em solução apresentam uma camada de hidratação e se aproximam da fase metálica segundo uma distância mínima (figura 2). Assim, quanto maior for a concentração do eletrólito, com maior probabilidade o PEH se formará. Stern também admitiu como válida a camada difusa de íons nas proximidades da fase metálica, conforme o modelo de Gouy-Chapman.

O modelo de Stern mostrou-se o mais satisfatório experimentalmente, porém, algumas peculiaridades experimentais ainda não tinham sido elucidadas.

Modelo de Grahame (1947): A partir das observações experimentais Grahame, em 1947, propôs um modelo considerando a presença de espécies eletricamente carregadas e/ou eletricamente neutras, além das moléculas do solvente, em uma região ainda mais próxima à fase metálica, a qual ele

denominou de plano interno de Helmholtz, PIH. Grahame denominou de *adsorção específica* a adsorção de ânions fracamente hidratados, sendo que a distância do PIH seria o raio do próprio íon adsorvido.

Experimentalmente o modelo de Grahame mostrou-se bastante satisfatório.



legenda:

⊖ ânion especificamente adsorvido

⊖ ânion hidratado ⊕ cátion hidratado

Figura 2. Modelos propostos para a dupla camada elétrica.

1.8.2 Descrição quantitativa dos modelos

Os fenômenos que ocorrem na região da DCE podem ser avaliados quantitativamente através da capacitância, C . A capacitância é caracterizada pela habilidade apresentada pela interfase em armazenar carga quando submetida a uma variação de potencial. Assim, para um pequeno intervalo de potencial, temos:

$$C = \frac{dq_M}{dE} \approx \frac{\Delta q_M}{\Delta E} \quad (5)$$

onde:

Δq_M = variação de densidade de carga no metal;

ΔE = variação de potencial aplicado.

O estudo da capacitância da DCE foi amplamente realizado empregando-se medidas eletrocapilares, as quais foram desenvolvidas utilizando-se eletrodo de trabalho de mercúrio. Estas medidas baseiam-se na medição da tensão superficial do mercúrio em função do potencial.

Em 1873, Lippmann descreveu o princípio das medidas eletrocapilares. O trabalho de Lippmann, *Compt. Rend.*, v. 76, p. 1407, 1873, é citado em todas as referências consultadas e que foram discriminadas na página 12 item 1.8.1.

Trata-se de uma técnica de ponto nulo onde a força da gravidade é contrabalançada pela tensão superficial. O sistema experimental consiste em uma coluna capilar contendo mercúrio, com altura h ajustada, de maneira que, ao se alterar o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, a interfase mercúrio / solução eletrolítica permaneça na mesma posição. Nestas condições a tensão superficial do mercúrio contrabalança a força da gravidade, segundo a equação:

$$\gamma = \frac{r\rho hg}{2\cos\theta} \quad (6)$$

onde:

γ = tensão superficial; r = raio do capilar; ρ = densidade do mercúrio; h = altura da coluna de mercúrio; g = constante gravitacional; θ = ângulo de contato formado entre a superfície do mercúrio e a parede do capilar. O ângulo de contato é medido com o auxílio de um microscópio.

Segundo a equação de Lippmann, a tensão superficial, γ , relaciona-se com o potencial aplicado, E , e com a densidade de carga no metal, q_M , segundo a expressão:

$$\frac{d\gamma}{dE} = -q_M \quad (7)$$

Assim, a partir de ensaios eletrocapilares, torna-se possível a obtenção de gráficos de γ contra E . A primeira derivada desta relação proporciona o gráfico de q_M contra E . A segunda derivada, por sua vez, gera o gráfico da capacitância diferencial, C_d , contra E . Na figura 3 são apresentados gráficos esquemáticos de γ , q_M e C_d contra E , respectivamente.

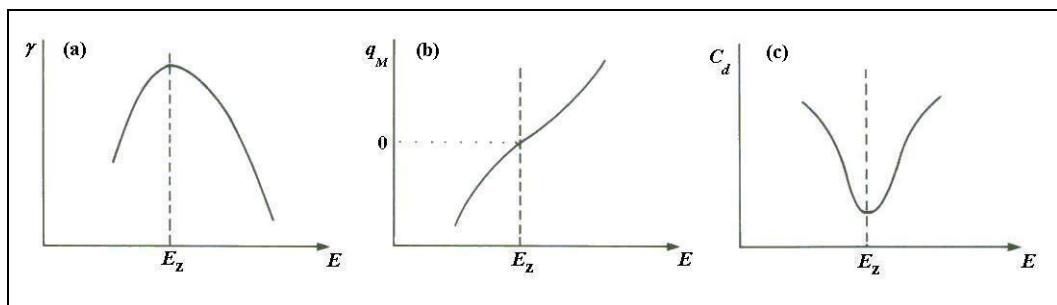


Figura 3. Gráficos esquemáticos: (a) curva eletrocapilar – tensão superficial, γ , contra potencial, E . (b) densidade de carga no metal, q_M , contra potencial, E . (c) capacitância diferencial, C_d , contra potencial, E . Segundo referência 45.

A curva eletrocapilar apresenta a forma aproximada de uma parábola invertida, figura 3 (a). A equação (7) mostra que o máximo desta curva

corresponde ao ponto onde a densidade de carga no metal é zero figura 3 (b). Este ponto foi denominado de potencial de carga zero, E_z .

No E_z temos $q_M = 0$, isto significa que ânions e cátions encontram-se igualmente distribuídos na interfase mercúrio / solução eletrolítica. Para $q_M > 0$, temos um acúmulo de cargas positivas na superfície do mercúrio, fato que favorece a adsorção de ânions. Para $q_M < 0$, há um acúmulo de cargas negativas na superfície do mercúrio, favorecendo a adsorção de cátions.

Basicamente os modelos de DCE foram desenvolvidos baseados nos ensaios eletrocapilares. A seguir, os modelos apresentados no item anterior serão analisados considerando-se os cálculos da capacitância da DCE.

Modelo de Helmholtz: por analogia a um capacitor de placas paralelas, a capacitância diferencial, $C_{d,H}$, seria:

$$C_{d,H} = \frac{\kappa \epsilon_0}{d} \quad (8)$$

onde:

κ = constante dielétrica do meio; ϵ_0 = permissividade do vácuo, $8,85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹; d = espessura da dupla camada elétrica.

Este foi o primeiro modelo proposto e, conforme equação 8, não relaciona a concentração do eletrólito com a C_d , relação esta verificada experimentalmente para os sistemas mais comuns.

Modelo de Gouy-Chapman: este modelo considera que tanto a concentração do eletrólito como o potencial aplicado influenciam a C_d . A distribuição das espécies presentes na solução eletrolítica segue a lei de Boltzmann, enquanto que a equação de Poisson relaciona o potencial com a distribuição de carga. Através do desenvolvimento matemático obtém-se a equação de $C_{d,GC}$:

$$C_{d,GC} = \frac{\partial q_M}{\partial E} = \left(\frac{2z^2 e^2 \kappa \epsilon_0 n_i^0}{k_B T} \right)^{1/2} \cosh \left(\frac{ze\phi_2}{2k_B T} \right) \quad (9)$$

onde:

z = valência do íon; κ = constante dielétrica do meio; ϵ_0 = permissividade do vácuo, $8,85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹; n_i^0 = concentração numérica dos íons i no seio da solução; ϕ_2 = potencial no PEH; k_b = constante de Boltzmann, $1,38066 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹; T = temperatura absoluta.

Para este modelo, quanto mais concentrado for o eletrólito, menor a espessura da camada difusa, tornando-a de pouca importância.

Para eletrólitos diluídos este modelo proporciona curvas semelhantes às experimentais para potenciais próximos ao E_z . Isto mostra que este modelo apresenta evolução, mas, não explica amplamente os fenômenos que ocorrem na interfase metal / solução eletrolítica.

Modelo de Stern: Stern combinou o modelo de Helmholtz para os valores de potenciais distantes do E_z , com o modelo de Gouy-Chapman para os valores próximos do E_z . Este modelo pode ser representado por um análogo elétrico composto por dois capacitores ligados em série. Um capacitor se reportando à camada compacta, C_i , e outro à camada difusa, C_{dif} . Assim, a expressão da capacitância diferencial, C_d , para este modelo é:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_{dif}} \quad (10)$$

$$= \frac{x_H}{\kappa \epsilon_0} + \frac{1}{\left(2\kappa \epsilon_0 z^2 e^2 n_i^0 / k_B T \right)^{1/2} \cosh(ze\phi_2 / 2k_B T)} \quad (11)$$

onde:

x_H = é a distância do PEH; z = valência do íon; K = constante dielétrica do meio; ϵ_0 = permissividade do vácuo, $8,85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹; n_i^0 = concentração numérica dos íons i no seio da solução; ϕ_2 = potencial no PEH; k_b = constante de Boltzmann, $1,38066 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹; T = temperatura absoluta.

Considera-se, para potenciais próximos ao E_z , que haja uma distribuição dispersa de íons na interfase, constituindo-se uma camada difusa, ao passo que, para potenciais distantes do E_z , ocorra uma forte atração entre o metal e os íons da solução eletrolítica, mantendo-os próximos ao metal, formando uma camada compacta.

Este modelo mostrou-se o mais satisfatório, gerando curvas teóricas muito semelhantes às experimentais.

1.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE, se utiliza de sinais alternados de pequena magnitude para perturbar o sistema eletroquímico^(46,53). Em estudos sobre a DCE, esta técnica apresenta especial interesse porque, a partir da impedância medida, é possível a obtenção dos valores de C_d diretamente⁽⁴⁷⁾. A EIE permite estudos de DCE para eletrodos sólidos e não apenas para os líquidos, conforme foi visto no item 1.8.2 quando da descrição das medidas electrocapilares.

Previamente à apresentação da técnica de EIE, será feito um comentário a respeito da corrente alternada, AC, que diferentemente da corrente direta, DC, apresenta valores que variam com o tempo de maneira senoidal⁽⁵⁴⁾.

Para um potencial AC têm-se que:

$$E(t) = E_m \text{sen}(2\pi ft) \quad (12)$$

onde:

E = diferença de potencial no tempo t ; E_m = amplitude máxima do sinal de potencial ; f = frequência (s^{-1}); t = tempo (s).

Se o potencial AC for aplicado a um circuito elétrico contendo apenas um capacitor, a corrente AC será:

$$I(t) = I_m \text{sen}(2\pi ft + \Theta) \quad (13)$$

onde:

I = corrente no tempo t ; I_m = amplitude máxima do sinal de corrente; f = frequência (s^{-1}); t = tempo (s); Θ = diferença de fase entre o potencial aplicado e a corrente detectada.

A capacitância diferencial, C_d , está relacionada com a corrente segundo a equação 14:

$$I = C_d \{2\pi f E_m \text{sen}(2\pi ft + \pi / 2)\} \quad (14)$$

onde:

I = corrente; C_d = capacitância diferencial; E_m = amplitude máxima do sinal de potencial; f = frequência (s^{-1}); t = tempo (s).

Assim, define-se impedância, Z , como sendo a razão entre o potencial AC, imposto ao circuito elétrico, e a corrente AC, que é a resposta obtida:

$$Z(f) = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (15)$$

onde:

Z = impedância na frequência f ; E = diferença de potencial AC no tempo t ;
 I = corrente AC no tempo t .

Para o circuito elétrico proposto, contendo apenas um capacitor, a diferença de fase entre o potencial aplicado e a corrente detectada é $\Theta = \pi/2$. Para um circuito elétrico contendo apenas uma resistência, não há diferença de fase e $\Theta = \text{zero}$ ^(49,53).

De uma maneira simplificada, a impedância mede o quanto a passagem de corrente é dificultada, ou seja, “impedida”, pelo circuito elétrico. Trata-se de um conceito generalizado de resistência de um circuito⁽⁴⁹⁾.

A impedância pode ser expressa no plano complexo segundo a equação (16):

$$\mathbf{Z}(f) = \mathbf{Z}_{\text{Re}} \text{sen}(2\pi ft) - \mathbf{Z}_{\text{Im}} \text{cos}(2\pi ft) \quad (16)$$

onde:

\mathbf{Z} = impedância na frequência f ; \mathbf{Z}_{Re} = componente real da impedância; \mathbf{Z}_{Im} = componente imaginário da impedância; f = frequência (s^{-1}); t = tempo (s).

As medidas de \mathbf{Z} podem ser expressas através de um gráfico $X - Y$, locando-se no eixo das abcissas os valores de \mathbf{Z}_{Re} e, nas ordenadas, os valores de $-\mathbf{Z}_{\text{Im}}$. Denomina-se *diagrama de Nyquist* a esta representação.

Conforme foi dito anteriormente, a técnica de EIE aplica sinais alternados de pequena magnitude para perturbar o sistema eletroquímico⁽⁴⁶⁾, ou seja, impõem-se um potencial AC a uma célula eletroquímica, medindo-se a corrente que flui através dela. Os sinais de corrente são analisados como uma soma de funções senoidais, como uma série de Fourier.

Experimentalmente os dados são obtidos utilizando-se, basicamente, um gerador de ondas, uma célula eletroquímica e um detector sensível de fases^(47,49).

O estudo do sistema eletroquímico se dá comparando-se a célula eletroquímica e um circuito elétrico equivalente.

A seguir, na figura 4, apresentam-se exemplos de circuitos equivalentes e as respectivas representações de \mathbf{Z} no plano complexo – diagramas de Nyquist.

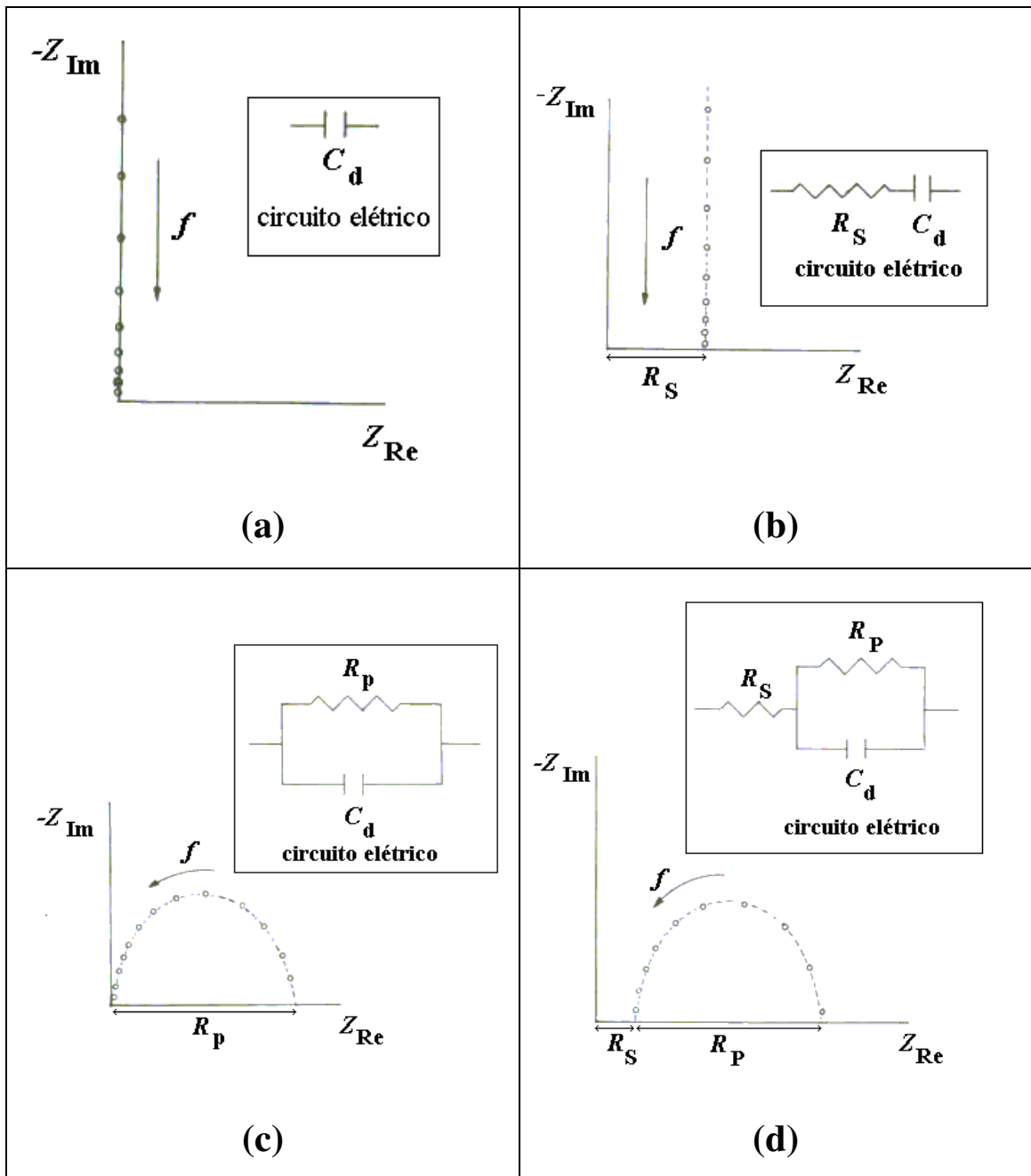


Figura 4. Diagramas de Nyquist para os seguintes circuitos elétricos: **(a)** um único capacitor; **(b)** associação de um resistor e um capacitor em série (RC série); **(c)** associação de um resistor e um capacitor em paralelo (RC paralelo); **(d)** associação de um circuito RC paralelo em série com um resistor. Figuras adaptadas da referência 49.

Para as associações apresentadas na figura 4, as unidades dos resistores e dos capacitores são ohm e Farad, respectivamente.

A impedância imaginária, $-Z_{Im}$, corresponde a:

$$-Z_{Im} = \frac{1}{2\pi f C_d} \quad (17)$$

onde:

$-Z_{Im}$ = componente imaginário da impedância; f = frequência (s^{-1});
 C_d = capacitância diferencial ($\mu F \cdot cm^{-2}$).

A impedância real, Z_{Re} , está relacionada à resistência do circuito em estudo. Dependendo do sistema pode corresponder à resistência ôhmica da solução, R_S , à resistência de polarização, R_P , ou a uma resistência resultante de ambos os processos, R_S e R_P .

A seguir será feito um breve comentário sobre os esquemas apresentados na figura 4:

- (a) observam-se o espectro de impedância e o circuito elétrico equivalente que correspondem à capacitância da dupla camada elétrica, C_d . Neste caso Z_{Re} assume valor nulo, uma vez que não há resistor no circuito elétrico equivalente;
- (b) verificam-se o espectro de EIE e o circuito elétrico equivalente relativos a C_d e a resistência ôhmica da célula eletrolítica, R_S . Neste caso Z_{Re} apresenta valor constante e igual a R_S ;
- (c) trata-se de um circuito RC em paralelo referente aos processos que ocorrem na interfase metal / solução eletrolítica: processo capacitivo - carga da dupla camada elétrica, C_d , e processo faradaico - resistência correspondente à reação de transferência de carga, designada de resistência de polarização, R_P . Através de Z_{Re} é possível se obter o valor de R_P . No caso deste modelo mais simples, admite-se que a resistência de transferência, R_{tc} , é igual a R_P . Trata-se de um único processo capacitivo

de carga da DCE e a reação de transferência de carga não envolve espécies adsorvidas no eletrodo;

- (d) neste caso observa-se o circuito elétrico equivalente, formado pela associação entre um circuito RC paralelo (que representa os processos típicos da interfase) e um resistor em série, relativo a resistência ôhmica da solução eletrolítica. Este circuito é a representação mais singela de um modelo que descreve um processo simples de eletrodo. O espectro da EIE fornece, a partir dos dados de Z_{Re} , os valores de R_S e R_P . Aqui, também, $R_{tc} = R_P$.

A técnica de EIE permite investigar uma vasta gama de sistemas eletroquímicos como os que envolvem corrosão, membranas, eletrodepósitos, filmes condutores, porosidade de filmes, estrutura da DCE, entre outras⁽⁴⁷⁾. Modelos mais complexos fogem aos objetivos deste trabalho.

1.10 MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA DE CRISTAL DE QUARTZO (MECQ)

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se no efeito piezoelétrico que o cristal de quartzo apresenta. O emprego do cristal de quartzo como sensor de massa para sistemas eletroquímicos, com medidas realizadas *ex situ*, foi desenvolvido pioneiramente por Mieure & Jones (1969) e extensamente empregado por Nomura e colaboradores, durante a década de 1980, apud Buttry⁽⁵⁵⁾. Bruckenstein & Swathirajan foram os pioneiros na determinação da variação de massa *in situ*, estudando a formação de óxidos sobre eletrodo de ouro, apud Buttry⁽⁵⁵⁾.

Previamente à apresentação da técnica de MECQ, será feito um breve comentário a cerca do efeito piezoelétrico.

Em 1880, Jacques e Pierre Curie descobriram que ao se aplicar uma pressão mecânica sobre a superfície de alguns cristais como o quartzo, a turmalina e o sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$), surge uma diferença de potencial através do

crystal, sendo esta proporcional à pressão mecânica aplicada. Este comportamento foi denominado como efeito piezoelétrico. O termo piezoelétrico originou-se da palavra grega *piezin* que significa pressionar, apud Ward⁽⁵⁶⁾.

A oscilação do cristal de quartzo depende da sua espessura e do ângulo de corte do cristal. Varela⁽⁵⁷⁾ publicou em 2000 um artigo de revisão bastante abrangente sobre MECQ. Neste trabalho é possível encontrar as relações matemáticas entre a frequência da onda acústica com a espessura do cristal. O ângulo de corte em relação ao eixo do monocristal mais empregado é o AT, que apresenta ângulo de corte em relação ao eixo z de 35°.

Sobre uma fina lâmina do cristal de quartzo adequadamente preparada, faz-se uma deposição em fase vapor do metal de interesse, por exemplo Pt, Au, Pd, em ambas as faces do cristal. Assim se obtém o eletrodo que será empregado nos ensaios eletroquímicos como eletrodo de trabalho⁽⁵⁷⁾.

As variações de frequência do cristal de quartzo correspondem a eventos em que ocorre uma adição ou subtração de massa na superfície do eletrodo de cristal de quartzo. A relação entre frequência e massa é descrita pela equação de Sauerbrey (equação 17), apud Buttry⁽⁵⁵⁾, Ward⁽⁵⁶⁾, Varela⁽⁵⁷⁾, O'Sullivan⁽⁵⁸⁾.

$$\Delta f = - \left(\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_c \rho_c}} \right) \Delta m = -K\Delta m \quad (17)$$

onde:

Δf = variação de frequência de ressonância (Hz); A = área geométrica dos filmes metálicos depositados sobre o cristal; f_0 = frequência fundamental do cristal, μ_c = módulo de cisalhamento do quartzo; ρ_c = densidade do quartzo; K = coeficiente de sensibilidade da microbalança; Δm = variação de massa.

O coeficiente de sensibilidade da microbalança, K , pode ser determinado teoricamente, uma vez que os valores de f_0 , μ_c , ρ_c , são encontrados na literatura para o tipo de cristal empregado. Porém, para que não haja qualquer interferência

do meio em estudo, torna-se recomendável que se calcule experimentalmente, nas condições de trabalho, o valor de K . Gabrielli⁽⁵⁹⁾, Miwa⁽⁶⁰⁾ e Santos⁽⁶¹⁾ abordam este assunto com riqueza de detalhes.

A partir da equação 17 é possível relacionar-se a variação de frequência do cristal de quartzo com as variações de massa ocorridas na superfície do eletrodo de trabalho, conhecido o valor de K .

Experimentalmente os ensaios de MECQ podem ser conduzidos empregando-se uma célula eletroquímica que permita a fixação de uma das faces do eletrodo de cristal de quartzo, para que esta fique em contato com a solução eletrolítica. É conveniente ressaltar que somente a superfície do metal depositado sobre o cristal de quartzo permanece em contato com a solução eletrolítica.

Sobre o eletrodo de trabalho impõem-se, através de um potenciostato/galvanostato, uma diferença de potencial para a realização dos estudos eletroquímicos. Além deste potencial, um circuito oscilador aplica um campo elétrico alternado sobre o eletrodo de trabalho para que o cristal oscile. O mesmo circuito oscilador mede a frequência de ressonância do cristal. É importante salientar que o eletrodo de trabalho encontra-se conectado à terra (“aterrado”). As reações de oxidação e redução que ocorrem no sistema eletroquímico geram variação de massa que são observadas como variações de frequência de oscilação do cristal. Estas são medidas através de um freqüencímetro. Todo o sistema é conectado a um computador pessoal para monitoramento dos ensaios e aquisição dos dados⁽⁵⁷⁾.

Os ensaios de MECQ podem ser feitos simultaneamente às polarizações potenciodinâmicas lineares ou cíclicas. A polarização potenciodinâmica evidencia as reações eletroquímicas enquanto que a MECQ evidencia o transporte de massa.

Os resultados obtidos por MECQ são apresentados na forma de gráficos da variação de frequência, Δf , contra potencial aplicado, E . Com a utilização da equação (17) de Sauerbrey converte-se a variação de frequência em variação de massa, Δm , construindo-se assim, gráficos de Δm contra potencial aplicado, E .

A técnica de MECQ pode ser utilizada nas investigações sobre eletrodeposição de metais, corrosão, formação de óxidos e hidróxidos metálicos e adsorção de espécies orgânicas ou inorgânicas⁽⁵⁷⁾.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) BARRON, A.R. & MACINNES, A.N. Gallium: Inorganic Chemistry. In: KING, R.B. (editor). **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. John Wiley & Sons, p. 1249-1269, 1995.
- 2) 4364.GALLIUM. **Merck Index**, 1996.
- 3) WAGNER, G.H.; GITZEN W.H. Gallium. **Journal of Chemical Education**, v. 29, p. 162-167, 1952.
- 4) BAUTISTA, R. G. Gallium Metal Recovery. **Journal of the Minerals Metals and Materials Society**, v. 41, n. 6, p. 30-31, 1989.
- 5) KRAMER, D.A. Gallium and Gallium Arsenide: Supply, Technology, and Uses. **Information Circular 9208 – Bureau of Mines**.2001.
- 6) MÁRTIRES, R.A.C. Alumínio. **Balanço Mineral Brasileiro 2001**. Disponível em <<http://www.dnppm.br>>. Acesso em.06/05/2003.
- 7) CERA, D.; PAGIN, S.; ÉRRICO, J. C. D. Alumínio: do Minério ao Lingote. **Boletim Técnico**, ano 1, n. 3, p. 1-9, 1983. ABAL – Associação Brasileira de Alumínio.
- 8) HIND, A.R.; BHARGAVA, S.K.; GROCOTT, S.C. The Surface Chemistry of Bayer Process Solids: a Review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 146, p. 359-374, 1999.
- 9) PUVVADA, G.V.K.; CHANDRASEKHAR, K.; RAMACHANDRARAO. Solvent Extration of Gallium from an Indian Bayer Process Liquor Using Kelex-100. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 10, p. 1049-1058, 1996.
- 10) NAKAYAMA, M.; EGAWA, H. Recovery of Gallium (III) from Strongly Alkaline Media Using a Kelex-100-Loaded Ion-Exchange Resin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 4365-4368, 1997.
- 11) RIVEROS, P.A. Recovery of Gallium from Bayer Liquors with an Amidoxime Resin. **Hydrometallurgy**, v. 25, n. 1, p. 1-18, 1990.

- 12) AWRITSCHER, W. Desenvolvimento de Processo para Extração de Gálio do Licor de Bayer. **Dissertação de Mestrado**. 1996. p.214. Escola Politécnica – Departamento de Engenharia de Minas – Universidade de São Paulo.
- 13) JONES, F.; FARROW, J.B.; VAN BRONSWIJK, W. Flocculation of Haematite in Synthetic Bayer Liquors. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 135, p. 183-192, 1998.
- 14) BULATOVIC, S.M. Use of Organic Polymers in the Flotation of Polymetallic Ores: a Review. **Minerals Engineering**, v. 12, n. 4, p. 341-354, 1999.
- 15) ROE, W. J. PERISHO J.L. **Patente U.S.Ser. nº 726.544**, p. 9, 1986.
- 16) de la BRETEQUE, P. Contribution à l'étude de la chimie du gallium et de ses composés. **Bulletin de la Société Chimique de France**, v. 12, p. 2364-2373, 1961.
- 17) BOCKRIS J. O'M.; ENYO, M. Electrodeposition of Gallium on Liquid and Solid Gallium Electrodes in Alkaline Solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 109, n. 1, p. 48-54, 1962.
- 18) VARADHARAJ, A.; PRABHAKARA RAO, G. Gallium Film Electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 138, p. 189-195, 1982.
- 19) VARADHARAJ, A.; PRABHAKARA RAO, G. Extration of Gallium Metal by Exchange Reaction Between Sodium Amalgam and Ga(III). A Cyclic Voltammetric Study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 16, p. 929-934, 1986.
- 20) VARADHARAJ, A.; SRINIVASAN, R.; PRABHAKARA RAO, G. Effect of Impurities on Gallate Reduction in Alkaline Solution – A Linear Stripping Voltammetry Study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 19, n. 1, p. 61-64, 1989.
- 21) DORIN, R.; FRAZER, J. The Electrodeposition of Gallium from Synthetic Bayer-Process Liquors. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 18, n. 1, p. 134-141, 1988.

- 22) PENTEADO, M.F.C. **Estudos Eletroquímicos do Gálio em Meio Alcalino**. Dissertação de Mestrado. 1997. p.90. Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- 23) SEGALA, K. **Efeito de Surfatantes na Eletrodeposição de Gálio em Meios de KOH 5,0 mol.L⁻¹ e NaOH 5,0 mol.L⁻¹**. Dissertação de Mestrado. 2003. p.92. Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- 24) SILVA, M.M.P. **Efeito de Surfatantes na Eletrodeposição do Níquel em Meios de Cloretos**. Tese de Doutorado. 2002. p.100. Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- 25) BHATTACHARYA, R.N.; WIESNER, H.; BERENS, T.A.; MATSON, R.J.; KEANE, J.; RAMANATHAN, K.; SWARTZLANDER, A.; MASON, A.; NOUFI, R.N. 12,3% Efficient CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-Based Device from Electrodeposited Precursor. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 4, p. 1376-1379, 1997.
- 26) PERRAULT, G.G. Thermodynamics of Gallium Arsenide Electrodeposition. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 136, n. 10, p. 2845-2849, 1989.
- 27) MENGOLI, G.; MUSIANI, M.M.; PAOLUCCI, F.; GAZZANO, M. Synthesis of In_xGa_{1-x}Sb Thin Films from Electrodeposited Elemental Layers. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 10; p. 863-868, 1991.
- 28) ANDREOLI, P.; CATTARIN, S.; MUSIANI, M.; PAOLUCCI, F. Electrochemical Approaches to GaAs_{1-x}Sb_x Thin Films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 385, n. 2, p. 265-268, 1995.
- 29) KHAMUDKHANOVA, Sh.Z.; SHEREMET'EVA, V.B.; MURATOVA, Kh.; MURTAZAEV, A.M. Principles of Simultaneous Electrodeposition of Gallium with Various Metals from a Non-Aqueous Electrolyte. **Soviet Electrochemistry**, v. 14, n. 8, p. 1022-1025, 1978.

- 30) VYACHESLAVOV, P.M.; GREKOVA, N.A. Electrodeposition of Silver-Gallium Alloy. **Journal of Applied Chemistry of the URSS**, v. 48, n. 6, p. 1350-1352, 1975.
- 31) HODES, G. A Thin Film Polycrystalline Photoelectrochemical Cell with 8% Solar Conversion Efficiency. **Nature**, v. 285, n. 1, p. 29-30, 1980.
- 32) YANG, M.-C.; LANDAU, U.; ANGUS, J.C. Electrodeposition of GaAs from Aqueous Electrolytes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 12, p. 3480-3488, 1992.
- 33) VILLEGAS, I.; STICKNEY, J.L. Preliminary Studies of GaAs Deposition on Au (100), (110) and (111) Surfaces by Electrochemical Atomic Layer Epitaxy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 3, p. 686-694, 1992.
- 34) OGURA, K.; TAKAGI, M. The Photoelectrochemical Conversion of Nitric Oxide into Ammonia at p-Gallium Arsenide in the Presence of Transition Metals Ions and Their Complexes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 183, p. 277-284, 1985.
- 35) BHATTACHARYA, R.N.; BATCHELOR, W.; GRANATA, J.E.; HASOON, F.; WIESNER, H.; RAMANATHAN, K.; KEANE, J.; NOUFI, R.N. CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-Based Photovoltaic Cells from Electrodeposited and Chemical Bath Deposited Precursors. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 55, p. 83-94, 1998.
- 36) ORTEGA, J. Semiconductor Preparation by Electroplating. **Anales de Química**, v. 87, n. 5, p. 641-644, 1991.
- 37) MURALI, K.R.; JAYACHANDRAN, M.; RANGARAJAN, N. Review of Techniques on Growth of GaAs and Related Compounds. **Bulletin of Electrochemistry**, v. 3, n. 3, p. 261-265, 1987.
- 38) MILLER, B. Split-Ring Disk Study of the Anodic Processes at a Copper Electrode in Alkaline Solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 116, n. 12, p.1675-1680,1969.

- 39) BECERRA, J. G.; SALVAREZZA, R.C.; ARVIA, A. The Influence of Slow Cu(OH)_2 Phase Formation on the Electrochemical Behaviour of Copper in Alkaline Solutions. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 5, p. 613-621, 1988.
- 40) BURKE, L.D.; RYAN, T.G. The Participation of Interfacial Hydrated Oxide Species in Some Anodic Reactions at Copper Electrodes in Base. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 5, p. 1358-1364, 1990.
- 41) BERLOUIS, L.E.A.; MAMMAN, D.A.; AZPURU, I.G. The Electrochemical Behaviour of Copper in Alkaline Solutions Containing Fluoride, Studied by in situ Ellipsometry. **Surface Science**, v. 408, p. 173-181, 1998.
- 42) XIA, S.J.; BIRSS, V.I. In situ Mass and Ellipsometric Study of Hydrated Oxide Film Growth on Pt in Alkaline Solution. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 3659-3673, 2000.
- 43) OHARA, T.; SATO, T.; SHIMIZU, N.; PRESCHER, G.; SCHWIND, H.; WEIBERG, O.; MARTEN, K. Acrylic Acid and Derivatives. In: executive editor: W. Gerhartz, senior editor: Y. S. Yamamoto, editor: Barbara Elvers ... **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Editora: VCH, 5^a edição, vol. A 1, p. 161-170, 1988.
- 44) BURKERT, H.; HARTMANN, J. Flocculants. In: executive editor: W. Gerhartz, senior editor: Y. S. Yamamoto, editor: Barbara Elvers ... **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Editora: VCH, 5^a edição, vol. A 11, p. 251-257, 1988.
- 45) ANTROPOV, L. **Theoretical Electrochemistry**. Tradução Artavaz Beknazarov. Editora Mir, 2^a edição, 1977, cap. 10, p. 260-294, cap. 11, p. 295-306.
- 46) BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. Editora: John Wiley & Sons, 1^a edição, 1980, cap. 1 p. 7-10, cap. 12 p. 500-510.

- 47) BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. **Electroquímica Princípios, Métodos e Aplicações**. Editora: Oxford University Press, 1^a edição, 1996, cap. 3, p. 43-58.
- 48) BOCKRIS, O'M.; REDDY, A.K.N. **Modern Electrochemistry**. Editora: A Plenum/Rosetta Edition, 1^a edição, 1977, vol. 2, cap. 7, p. 718-761.
- 49) FISHER, A.C. **Electrode Dynamics**. Editora: Oxford University Press, 1996, 1^a edição, cap. 4, p. 51 a 60.
- 50) KORITA, J.; DVORÁK, J.; KAVAN, L. **Principles of Electrochemistry**. Editora: John Wiley & Sons, 1993, 2^a edição, cap. 4, p. 198-224.
- 51) RUBINSTEIN, I. Fundamental of Physical Electrochemistry. In: RUBINSTEIN, I. (editor). **Physical Electrochemistry Principles, Methods, and Applications**. Editora: Marcel Dekker, 1995, 1^a edição, cap. 1, p. 9-13.
- 52) TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica**. Editora: Edusp, 1998, 1^a edição, cap. 1, p. 23-60.
- 53) GABRIELLI, C. Electrochemical Impedance Spectroscopy: Principles, Instrumentation, and Applications. In: RUBINSTEIN, I. (editor). **Physical Electrochemistry Principles, Methods, and Applications**. Editora: Marcel Dekker, 1995, 1^a edição, cap. 6, p. 243-246.
- 54) HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of Physics**. Editora: John Wiley & Sons, 1993, 4^a edição, cap. 36, p. 956-959.
- 55) BUTTRY, D.A. The Quartz Crystal Microbalance as an in-situ Tool in Electrochemistry. In: Abruña, H.D. (editor). **Electrochemical Interfaces: Modern Techniques for in-situ Interface Characterization**. Editora: VCH, 1991, 1^a edição, cap. 10, 531-547.
- 56) WARD, D.M. Principles and Applications of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. In: **Physical Electrochemistry Principles, Methods, and Applications**. Editora: Marcel Dekker, 1995, 1^a edição, cap. 7, p. 293-308.

- 57) VARELLA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R.M. Técnicas in Situ de Baixo Custo em Eletroquímica: A Microbalança a Cristal de Quartzo. **Química Nova**, vol. 23, n. 5, p.664-679, 2000.
- 58) O’SULLIVAN, C.A.; GUILBAULT, G.G. Commercial Quartz Crystal Microbalances – Theory and Applications. **Biosensors and Bioelectronics**, vol. 14, p. 663-670, 1999.
- 59) GABRIELLI, C.; KEDDAM, M.; TORRESI, R. Calibration of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, n. 9, p. 2657-2660, 1991.
- 60) MIWA, D.W. **Utilização da Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo no Estudo da Adsorção Simultânea de Ânions e Ad-Átomos de Cobre**. Dissertação de Mestrado. 2000. 105 p. Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo.
- 61) SANTOS, M.C.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Estudos da Deposição em Subtensão de Cádmio sobre Ouro Policristalino na Presença de Diferentes Ânions Co-Adsorvidos. **Química Nova**, vol. 24, n. 4, p. 465-472, 2001.